

Original document

PRODUCTION OF AROMATIC POLYCARBONATE

Publication number: JP6056984

Publication date: 1994-03-01

Inventor: KOMIYA KYOSUKE; HASEGAWA KAZUMI; FUKUOKA SHINSUKE

Applicant: ASAHI CHEMICAL IND

Classification:

- international: **C07C68/06; C07C69/96; C08G64/20; C08G64/30; C07C69/96; C07C68/00; C07C69/00; C08G64/00; C07C69/00; (IPC1-7): C07C69/96; C08G64/30; C07C68/06**

- european:

Application number: JP19920231577 19920807

Priority number(s): JP19920231577 19920807

[View INPADOC patent family](#)[Report a data error here](#)

Abstract of **JP6056984**

PURPOSE: To produce a noncolored aromatic polycarbonate in a stainless steel reactor.

CONSTITUTION: A stainless steel reactor is washed with a fluid containing an aromatic hydroxy compound, and an aromatic dihydroxy compound and a diaryl carbonate are reacted in this reactor to obtain the aromatic polycarbonate.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開平6－56984

(43) 公開日 平成6年(1994) 3月1日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 64/30	N P U	9362-4 J		
C 0 7 C 68/06		Z 9279-4H		
// C 0 7 C 69/96		Z 9279-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平4-231577	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成4年(1992) 8月7日	(72) 発明者	小宮 強介 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	長谷川 和美 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	福岡 伸典 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 清水 猛 (外1名)

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーボネートの製法

(57) 【要約】

【目的】 着色のない芳香族ポリカーボネートをステンレス鋼製のリアクターを用いて製造する方法を提供する。

【構成】 ステンレス鋼製のリアクターを、芳香族ヒドロキシ化合物を含む液で洗浄処理した後、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの反応を行い、芳香族ポリカーボネートを得る。

【効果】 着色のないポリカーボネートが得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを反応させて芳香族ポリカーボネートを製造するに当り、芳香族ヒドロキシ化合物を含有する液で洗浄処理したステンレス鋼製のリアクターを用いることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、着色のない高品質の芳香族ポリカーボネートの製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、芳香族ポリカーボネートは、耐熱性、耐衝撃性、透明性などに優れたエンジニアリングプラスチックとして、多くの分野において幅広く用いられている。この芳香族ポリカーボネートの製造方法については、従来種々の研究が行われ、その中で芳香族ジヒドロキシ化合物、例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAという)とホスゲンとの界面重縮合法が工業化されている。

【0003】 しかしながら、この界面重縮合法においては、有毒なホスゲンを用いなければならないこと、副生する塩化水素や塩化ナトリウム、および溶媒として大量に用いる塩化メチレンなどの含塩素化合物により装置が腐食すること、ポリマー物性に悪影響を及ぼす塩化ナトリウムなどの不純物や残留塩化メチレンの分離が困難なことなどの問題があった。

【0004】 一方、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから、芳香族ポリカーボネートを製造する方法としては、例えば、ビスフェノールAとジフェニルカーボネートを熔融状態でエステル交換する熔融法が以前から知られている。熔融法は、界面重縮合法と異なり、溶媒を使用しないなどの利点がある一方、高温高真空下で反応させなければならないことから、生成するポリカーボネートが着色しやすいという問題があった。

【0005】 熔融法におけるこの着色は、リアクターに用いられる材質とも密接に関係していることが指摘されており、ステンレス鋼製のリアクターを用いた場合、着色が免れ得ないことが知られていた。例えば、USP-4383092号では、この着色を防止するために、リアクター材質としてタンタル、ニッケルまたはクロムを用いることが提案されている。また、特開平4-72327号公報、特開平4-88017号公報では、各々クロムまたはニッケルを85重量%以上含むリアクター材質、および鉄が20重量%以下のリアクター材質が提案されている。しかしながら、これらの材質はいずれも高価であったり、施工しにくい等の問題があり実用的ではなかった。

【0006】 一方、リアクター材質として安価なステンレス鋼を用いる方法も提案されている(特開平4-73

28号公報、特開平4-7329号公報)。これらの方法では、芳香族ポリカーボネートの着色を防止するため、ステンレス鋼をバフ仕上げしたり、酸洗する方法が提案されている。しかしながら、バフ仕上げや酸洗は、ステンレス鋼を使用する際には通常実施されている処理であり、この程度の処理だけでステンレス鋼製のリアクターで製品着色を十分に防止することができないことは、前記USP-4383092号等の記載からも明らかである。

10 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、熔融法により芳香族ポリカーボネートを製造する際に、種々の形状がとりやすく、しかも、施工しやすいステンレス鋼製のリアクターを用いても、着色のない製品を得るための方法を見出すべくなされたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討を進めた結果、ステンレス鋼製リアクターをある種の有機物からなる液で洗浄することによって、容易にその目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを反応させて芳香族ポリカーボネートを製造するに当り、芳香族ヒドロキシ化合物を含有する液で洗浄処理したステンレス鋼製のリアクターを用いることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製法である。

【0009】 芳香族ポリカーボネート中にフェノールのような芳香族ヒドロキシ化合物が存在する場合や、ポリマー末端にフェノール性ヒドロキシル基が多い場合に、これらの芳香族ポリカーボネートが加熱熔融されると着色しやすいことはよく知られているが、フェノールのような芳香族ヒドロキシ化合物を含有する液が、ステンレス鋼製のリアクターを洗浄する効果に優れ、これにより着色のない芳香族ポリカーボネートが得られるという事実は、従来まったく予期できなかったことである。この理由については明らかではないが、ステンレス鋼製のリアクターを用いたときに製品が着色する原因が、おそらくステンレス鋼の吸着酸素によるものであり、芳香族ヒドロキシ化合物はこの吸着酸素の除去能力に優れているからであると考えられる。吸着酸素を除去する方法として、通常、窒素などのイナートガスでリアクターを置換処理する方法が用いられるが、熔融法でステンレス鋼製のリアクターを用いて芳香族ポリカーボネートを製造する場合には、イナートガスによる置換だけでは不十分であり、本発明の方法によりはじめて着色のない製品を得られるのである。

【0010】 以下、本発明について詳細に説明する。本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物とは、下記化

50 【化1】 $\text{HO}-\text{Ar}-\text{OH}$

3

4

(式中、Arは2価の芳香族基を表す。)で示される。

【0011】芳香族基Arは、好ましくは例えば、下記化2

【化2】 $-Ar^1 - Y - Ar^2 -$

(式中、Ar¹ およびAr² は、各々独立にそれぞれ炭素数5~30を有する2価の炭素環式または複素環式芳香族基を表し、Yは炭素数1~30を有する2価のアルカン基を表す。)で示される2価の芳香族基である。

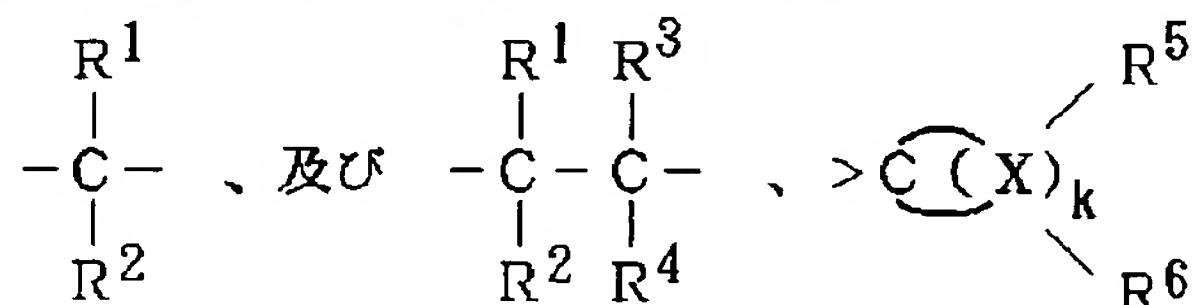
【0012】2価の芳香族基Ar¹、Ar²において、1つ以上の水素原子が反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、フェニル基、フ*

*エノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであってもよい。

【0013】複素環式芳香族基の好ましい具体例としては、1ないし複数の環形成窒素原子または酸素原子または硫黄原子を有する芳香族基を挙げることができる。2価の芳香族基Ar¹、Ar²は、例えば、置換または非置換のフェニレン、置換または非置換のピフェニレン、置換または非置換のピリジレンなどの基を表す。ここで置換基は前述のとおりである。

【0014】2価のアルカン基Yは、例えば、下記化3

【化3】

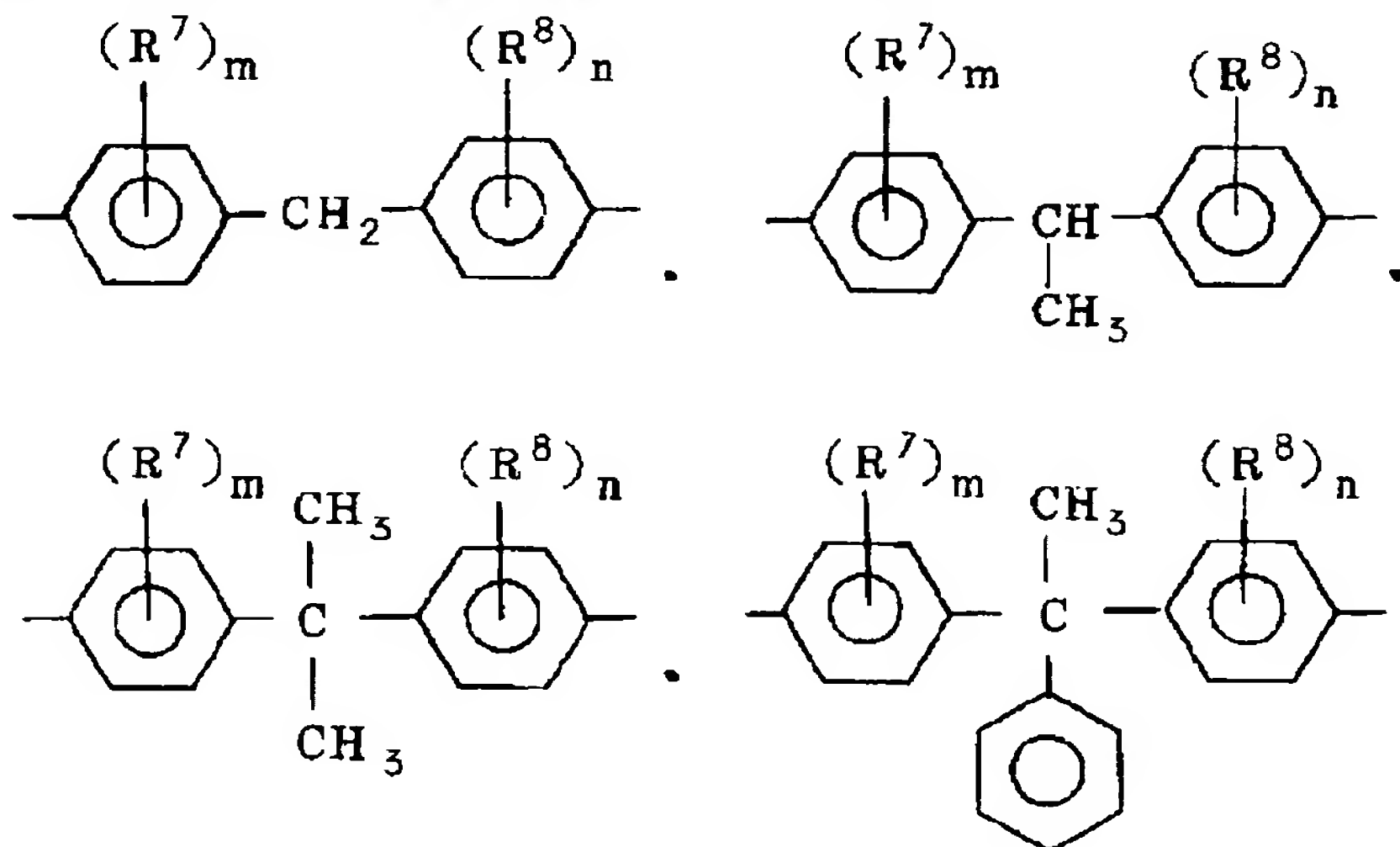


(式中、R¹、R²、R³、R⁴は、各々独立に水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、環構成炭素数5~10のシクロアルキル基、環構成炭素数5~10の炭素環式芳香族基、炭素数6~10の炭素環式アラルキル基を表す。kは3~11の整数を表し、R⁵およびR⁶は、各Xについて個々に選択さ※

※れ、お互いに独立に、水素または炭素数1~6のアルキル基であり、Xは炭素である。)で示される有機基である。

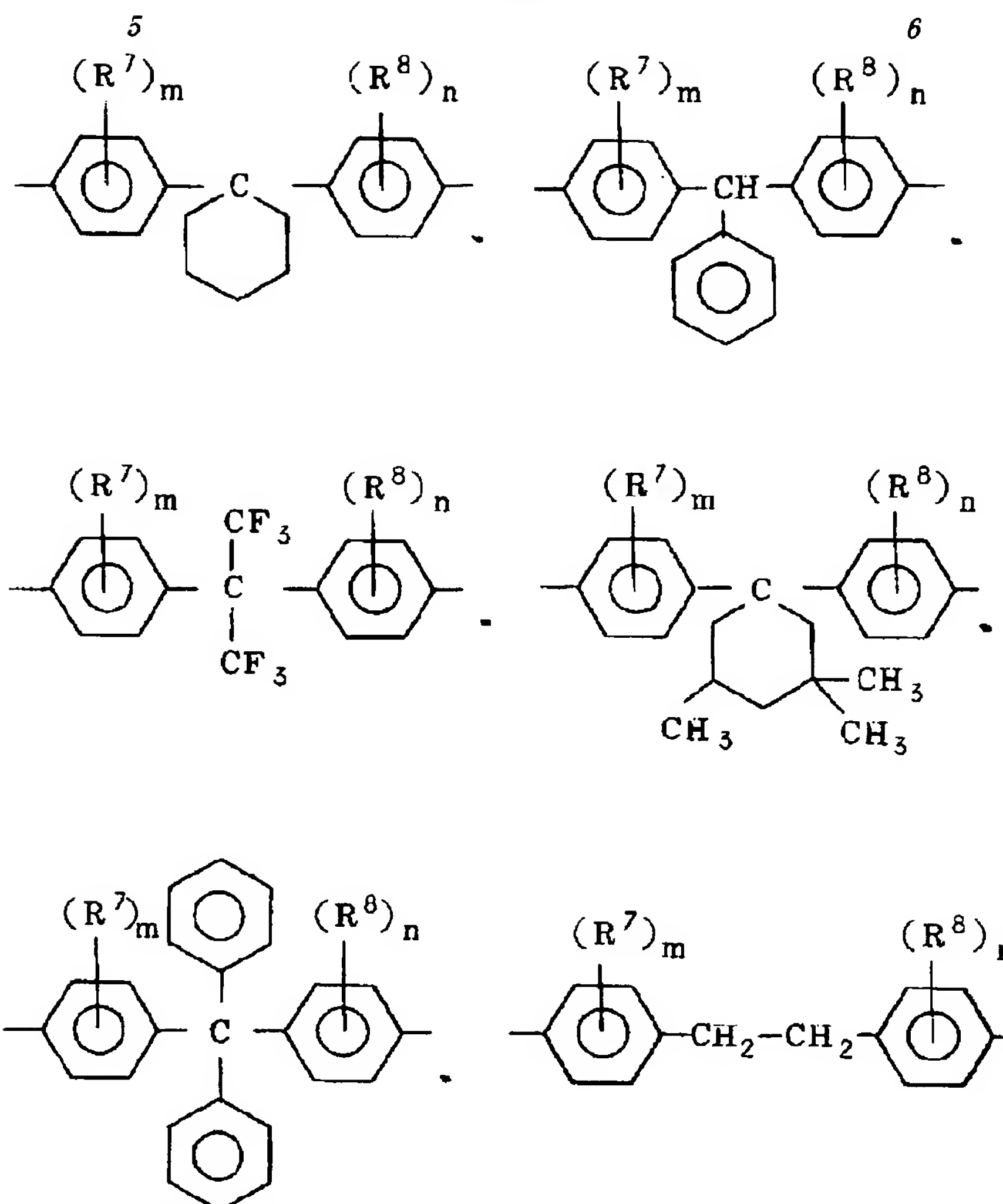
【0015】このような2価の芳香族基Arとしては、例えば、下記化4、化5

【化4】



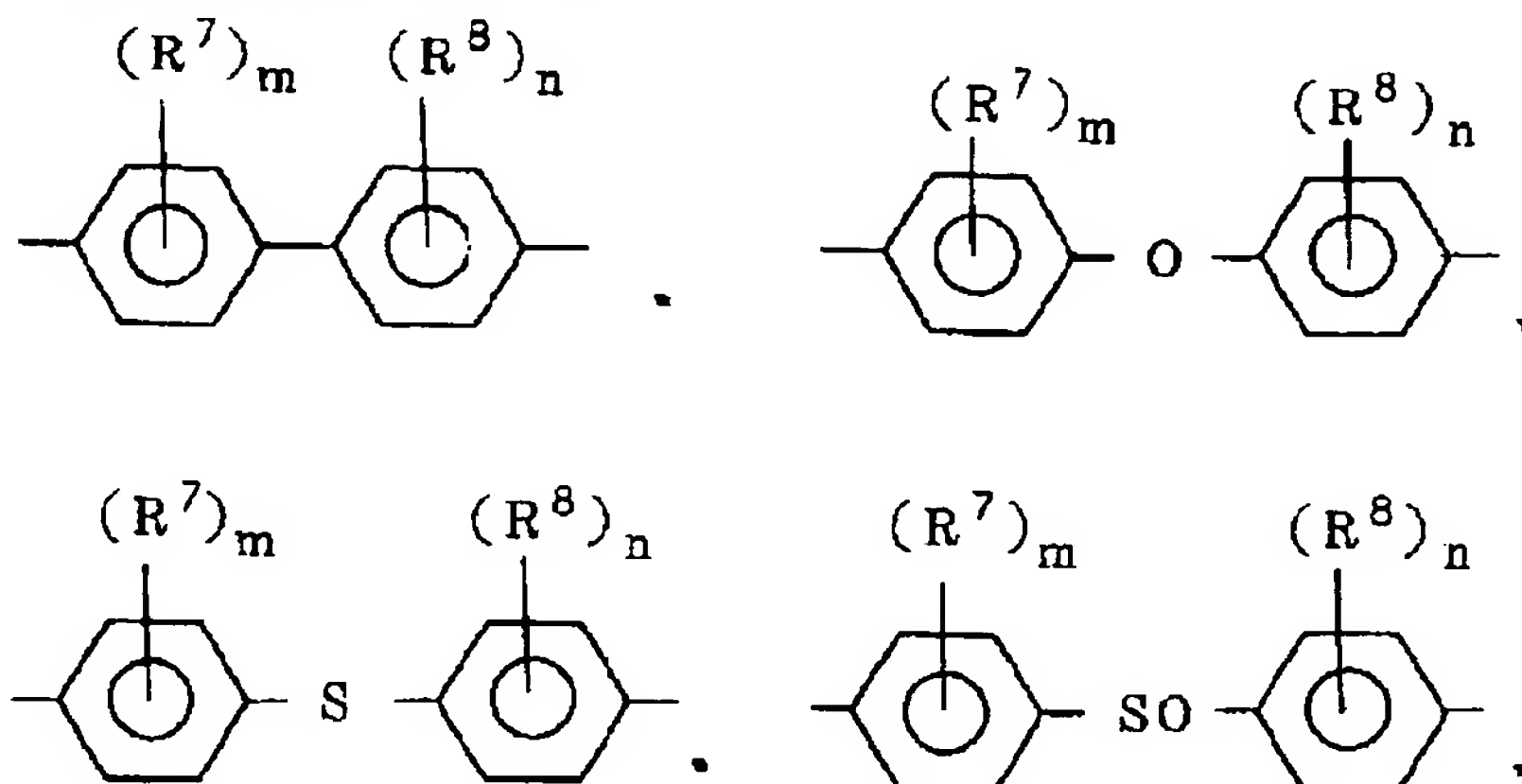
【0016】

【化5】



(式中、 R^7 、 R^8 は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基またはフェニル基であって、 m および n は1～4の整数で、 m が2～4の場合には各 R^7 はそれぞれ同一でも異なるものであってもよいし、 n が2～4の場合には各 R^8 はそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。)で示されるものが挙げられる。

【0017】さらに、2価の芳香族基 Ar は、下記化6 *



* 【化6】 $Ar^1 - Z - Ar^2 -$

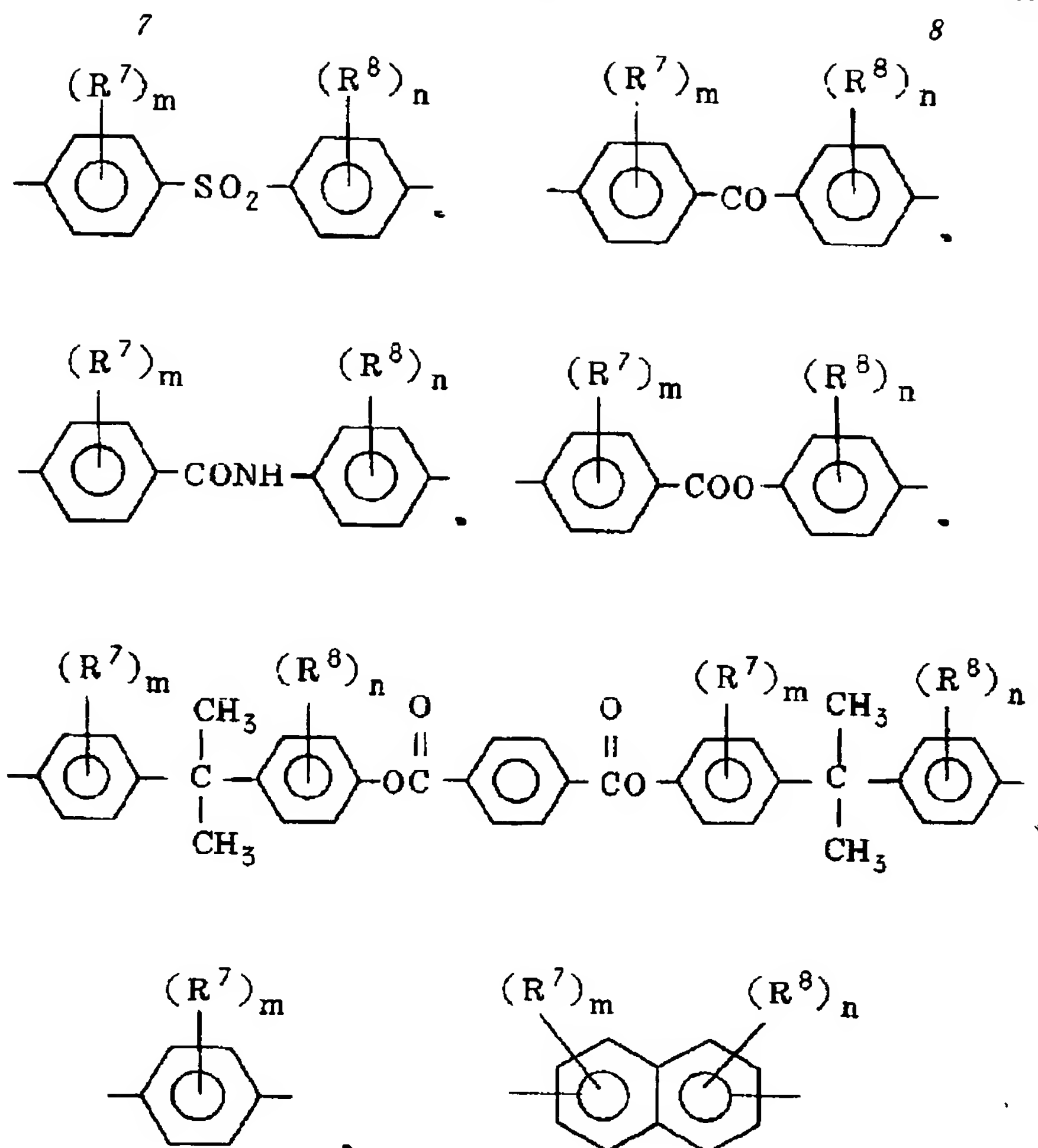
30 (式中、 Ar^1 、 Ar^2 は前述のとおりで、 Z は単結合、または $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CON(R^1)-$ などの2価の基を表す。ただし、 R^1 は前述のとおりである。)

【0018】このような2価の芳香族基 Ar としては、例えば、下記化7、化8

【化7】

50 【化8】

【0019】

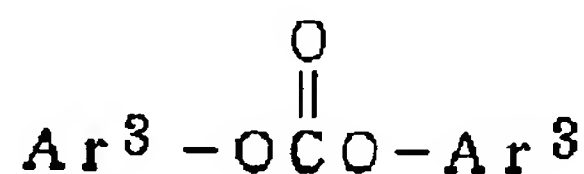


(式中、 R^7 、 R^8 、 m および n は、前述のとおりである。)で示されるものが挙げられる。

【0020】本発明の芳香族ジヒドロキシ化合物は、単一種類でも2種類以上でもかまわない。芳香族ジヒドロキシ化合物の代表的な例としては、ビスフェノールAが挙げられる。

【0021】本発明で用いられるジアリールカーボネートは、下記化9

【化9】



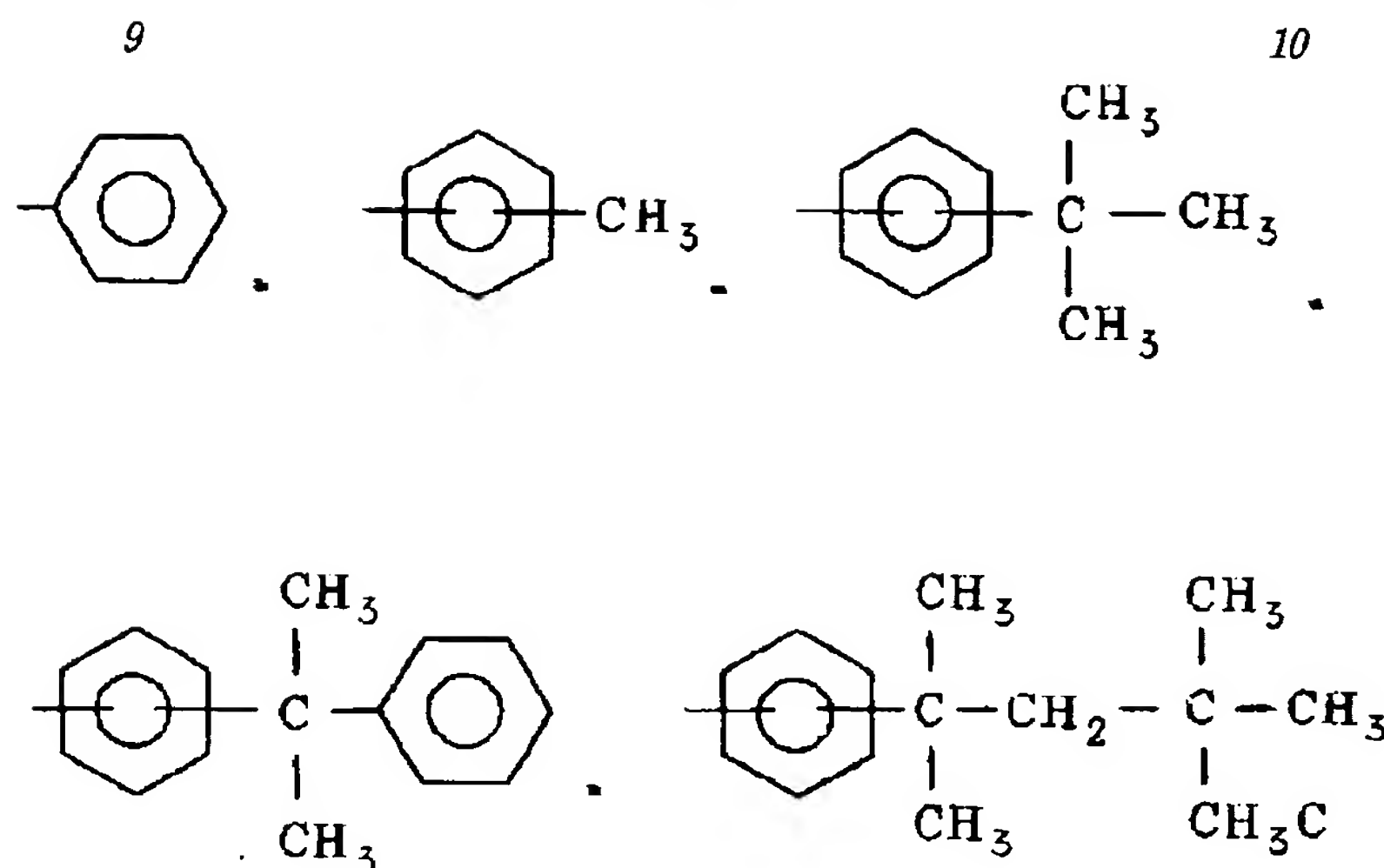
(式中、 Ar^3 は1価の芳香族基を表す。)で示される。

【0022】 Ar^3 は、1価の炭素環式または複素環式芳香族基を表すが、この Ar^3 において、1つ以上の水素原子が反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであってもよい。

【0023】1価の芳香族基 Ar^3 の代表例としては、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ピリジル基を挙げることができる。これらは、上述の1種以上の置換基で置換されたものでもよい。

【0024】好ましい Ar^3 としては、例えば、下記化10

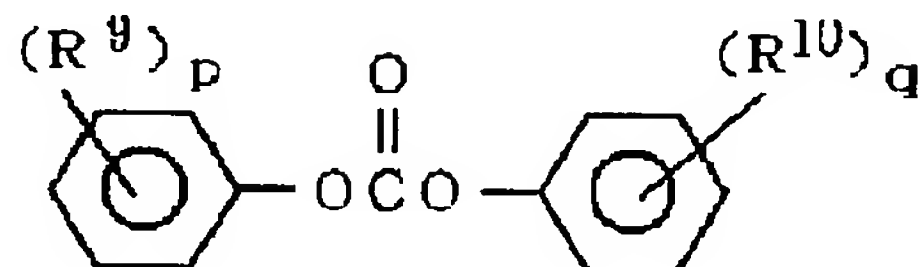
【化10】



などが挙げられる。

【0025】ジアリールカーボネートの代表的な例としては、下記化11

【化11】



(式中、 R^9 および R^{10} は、各々独立に水素原子、炭素数1～10を有するアルキル基、炭素数1～10を有するアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基またはフェニル基を示し、 p および q は1～5の整数で、 p が2以上の場合には、各 R^9 はそれぞれ異なるものであってもよいし、 q が2以上の場合には、各 R^{10} はそれぞれ異なるものであってもよい。) で示される置換または非置換のジフェニルカーボネート類を挙げることができる。

【0026】このジフェニルカーボネート類の中でも、未置換のジフェニルカーボネートや、ジトリルカーボネート、ジ-*t*-ブチルフェニルカーボネートのような低級アルキル置換ジフェニルカーボネートなどの対称型ジアリールカーボネートが好ましいが、特にもっとも簡単な構造のジアリールカーボネートであるジフェニルカーボネートが好適である。これらのジアリールカーボネート類は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ

【0027】本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを熔融重縮合反応させて芳香族ポリカーボネートを製造することができる。熔融重縮合を実施する温度および時間は、通常50～350℃、好ましくは100～280℃の範囲の温度で、通常1分から数10時間、好ましくは数分から30時間の範囲で選ばれる。

【0028】反応の進行にともなって、ジアリールカーボネートを形成する骨格を有する芳香族モノヒドロキ

シ化合物が生成してくるが、これを反応系外へ除去することによって、その速度が高められる。したがって、効果的な攪拌を行うと同時に、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素などの不活性ガスや低級炭化水素ガスなどを導入して、生成してくる該芳香族モノヒドロキシ化合物を、これらのガスに同伴させて除去する方法や、減圧下に反応を行う方法、およびこれらを併用した方法などが好ましく用いられる。また、該芳香族モノヒドロキシ化合物を効率的に除去するためには、蒸発面積の大きい薄膜式リアクターや、表面更新型のセルフクリーニングリアクターなども好ましく用いられる。芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの反応は、バッチ方式、連続方式のいずれでも可能である。

【0029】熔融重縮合反応は、触媒を加えずに実施することができるが、重合速度を高めるため、必要に応じて触媒の存在下で行われる。重合触媒としては、この分野で用いられているものであれば特に制限はないが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物類；水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素テトラメチルアンモニウムなどのホウ素やアルミニウムの水素化物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第四級アンモニウム塩類；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カルシウムなどのアルカリ金属およびアルカリ土類金属の水素化合物類；リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カルシウムメトキシドなどのアルカリ金属およびアルカリ土類金属のアルコキシド類；リチウムフェノキシド、ナトリウムフェノキシド、マグネシウムフェノキシド、 $LiO-Ar-OLi$ 、 $NaO-Ar-ONa$ (Ar はアリール基) などのアルカリ金属およびアルカリ土類金属のアリーロキシド類；酢酸リチウム、酢酸カルシウム、安息香酸ナトリウムなどのアルカリ金属およびアルカリ土類金属の有機酸塩類；酸化亜鉛、酢酸亜鉛、亜鉛フェノキシドなどの亜鉛化合物類；酸化ホウ素、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリ

ブチル、ホウ酸トリフェニルなどのホウ素の化合物類；酸化ケイ素、ケイ酸ナトリウム、テトラアルキルケイ素、テトラアリールケイ素、ジフェニル-エチル-エトキシケイ素などのケイ素の化合物類；酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムフェノキシドなどのゲルマニウムの化合物類；酸化スズ、ジアルキルスズオキシド、ジアルキルスズカルボキシレート、酢酸スズ、エチルスズトリブトキシドなどのアルコキシ基またはアリーロキシ基と結合したスズ化合物、有機スズ化合物などのスズの化合物類；酸化鉛、酢酸鉛、炭酸鉛、塩基性炭酸塩、鉛および有機鉛のアルコキシドまたはアリーロキシドなどの鉛の化合物；第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、第四級アルソニウム塩などのオニウム化合物類；酸化アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモンの化合物類；酢酸マンガン、炭酸マンガン、ホウ酸マンガンなどのマンガンの化合物類；酸化チタン、チタンのアルコキシドまたはアリーロキシドなどのチタンの化合物類；酢酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム、ジルコニウムのアルコキシドまたはアリーロキシド、ジルコニウムアセチルアセトンなどのジルコニウムの化合物類などの触媒を挙げることができる。

【0030】触媒を用いる場合、これらの触媒は1種だけで用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらの触媒の使用量は、原料の芳香族ジヒドロキシ化合物に対して、通常0.00001~1.0重量%、好ましくは0.00003~0.1重量%の範囲で選ばれる。本発明で製造される芳香族ポリカーボネートの分子量に特に制限はないが、通常、数平均で1000~5000程度である。

【0031】次に、本発明でステンレス鋼製のリアクターを洗浄処理する芳香族ジヒドロキシ化合物を含有する液について説明する。本発明の芳香族ジヒドロキシ化合物とは、下記化12

【化12】 Ar^3-OH

(式中、 Ar^3 は前述と同じ1価の芳香族基を表す。)で示される。好ましい Ar^3 の具体例としては、前述した化10などが挙げられる。特に最も簡単な構造であるフェノールが好適である。

【0032】本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物を含有する液とは、芳香族ジヒドロキシ化合物を10ppm~100%、好ましくは100ppm~100%、さらに好ましくは1000ppm~100%含有する液である。芳香族ジヒドロキシ化合物の含有量が少ないと、ステンレス鋼製のリアクターを洗浄処理するのに要する時間が長くなる。

【0033】本発明で用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物を含有する液において、芳香族ジヒドロキシ化合物以外の成分については特に制限はないが、洗浄処理する条件下で芳香族ジヒドロキシ化合物と均一に混合される成分が

好ましい。具体例としては、前述した芳香族ジヒドロキシ化合物類やジアリールカーボネート類、およびその混合物などが挙げられる。また、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを溶融下で縮合させたオリゴマーやポリマーは、通常、芳香族ジヒドロキシ化合物を含有しており、本発明を実施する上で好適な具体例である。

【0034】本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物でステンレス鋼製のリアクターを洗浄処理する温度に特に制限はないが、通常20~300℃、好ましくは100~250℃の範囲である。また、洗浄処理に要する時間も特に制限はなく、洗浄する液、洗浄温度などによっても異なるが、通常数分~数100時間、好ましくは1~100時間の範囲である。洗浄処理する圧力は、減圧、常圧、加圧のいずれでも可能である。本発明の洗浄処理は、バッチ方式、連続方式のいずれでも実施できる。バッチ方式の場合、1回または2回以上の処理が実施される。

【0035】本発明において、洗浄処理が終了した後、必要に応じて洗浄終了液をリアクターから除去した後洗浄工程が実施される。後洗浄工程で使用する洗浄液に特に制限はないが、好ましい例としては、芳香族ジヒドロキシ化合物、ジアリールカーボネートまたはその混合物などの反応原料；芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを溶融下で縮合させたオリゴマーやポリマーなどが挙げられる。

【0036】芳香族ポリカーボネートを溶融重縮合で製造するに当り、酸素との接触によって得られる芳香族ポリカーボネートが着色することは当業者に公知のことであるが、本発明においても、洗浄処理および溶融重縮合の際にできるだけ酸素との接触をたつことが好ましい。したがって、本発明の洗浄処理をするに先立って、酸素を除去するためにリアクターを十分にイナートガスで置換するのは、着色のない芳香族ポリカーボネートを短時間の洗浄処理で得る上で有効な方法である。また、芳香族ジヒドロキシ化合物を含有する液を減圧で脱気して、液中の酸素濃度を低くすることも好ましい方法である。また、洗浄処理を実施した後、溶融重縮合を実施するまでの間、リアクター内に酸素を接触させないことも着色のないポリカーボネートを得る上で有効である。

【0037】本発明でリアクターとして用いられるステンレス鋼とは、ステンレス鋼便覧13~21頁(日刊工業新聞社発行、第5版)に定義、分類されるように、通常、Crを10~30重量%含む鋼材であり、マルテンサイト系、フェライト系、オーステナイト系、フェライト・オーステナイト系など種々のものが用いられる。具体例としては、SUS201、SUS202、SUS304、SUS304L、SUS316、SUS316L、SUS347、SUS405、SUS430、SUS403、SUS410、SUS431、SUS440

C、SUS630などが挙げられるが、これに限定されるものではない。また、ステンレスの表面は、酸洗やバフ仕上げによって処理されたものでもかまわない。

【0038】

【実施例】以下に、実施例を挙げて説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、①分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した数平均分子量（以下、Mnと略す）である。

②洗浄液中のPhOH濃度は、液クロマトグラフィーで測定した。

③カラーは、CIELAB法により試験片厚み3.2cmで測定し、黄色度をb*値で示した。

【0039】実施例1

内容積10LのSUS316製の攪拌槽型リアクターを窒素で置換した後、脱気したフェノールを30kg/Hrで、常圧、150℃の条件下で2時間連続的に洗浄した。減圧で残存するフェノールを除去した後、十分に脱気したビスフェノールAとジフェニルカーボネート各3kgおよび炭酸水素ナトリウム20mgを仕込み、減圧脱気、乾燥窒素導入を数回繰り返した。180℃に昇温後、減圧脱気、乾燥窒素導入をさらに数回繰り返した後、徐々に減圧にしながら昇温させ、最終的に275℃、0.1 Torrで1時間重合反応を行った。得られた芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は10200であった。射出成形して1号ダンベルを作製したところ、b*値は3.7であり、着色は認められなかった。

【0040】比較例1

フェノールによる洗浄操作を実施しない他は、実施例1とまったく同様にビスフェノールAとジフェニルカーボネートを重合させた。得られた芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は10000であった。射出成形して1号ダンベルを作製したところ、b*値は4.8であり、黄色に着色していた。

【0041】比較例2

3ミクロンの粒度でバフ仕上げを施し、かつ、酸洗を実施したSUS304製の10Lのリアクターを用いる他は、比較例1と全く同様にして芳香族ポリカーボネートを得た。得られた芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は10100であった。射出成形して1号ダンベルを作製したところ、b*値は4.6であり、黄色に着色していた。

【0042】実施例2

内容積10LのSUS316製の攪拌槽型リアクターを窒素で置換した後、脱気したフェノール10kgをリアクターに仕込み、常圧、130℃の条件下で30分攪拌した後、抜液した。同様の操作を4回繰り返した後、減圧で残存するフェノールを除去し、その後、実施例1と同様にビスフェノールAとジフェニルカーボネートを重合させた。得られた芳香族ポリカーボネートの数平均分子

量は10300であった。射出成形して1号ダンベルを作製したところ、b*値は3.6であり、着色は認められなかった。

【0043】実施例3

内容積10LのSUS316製の攪拌槽型リアクターを窒素で置換した後、十分に脱気したビスフェノールAとジフェニルカーボネート各5kgをリアクターに仕込み、180℃で4時間攪拌した後、液を抜いた。抜いた液は、ビスフェノールAとジフェニルカーボネートが一部反応しており、液中のフェノール濃度は10重量%であった。同様の操作を4回繰り返した後、減圧で残存するフェノールを除去し、その後、実施例1と同様にビスフェノールAとジフェニルカーボネートを重合させた。得られた芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は10500であった。射出成形して1号ダンベルを作製したところ、b*値は3.7であり、着色は認められなかった。

【0044】実施例4

SUS316製の攪拌槽型リアクター3槽と、SUS304製遠心薄膜蒸発型リアクターからなる連続重合装置を、窒素で置換した後、脱気したフェノールで常圧、150℃の条件下でパッチ的に3回洗浄し、その後、残存するフェノールを減圧で除去した。

【0045】十分に脱気した重量比1/1のビスフェノールAとジフェニルカーボネートを第1の攪拌槽型リアクターに仕込み、180℃で5時間反応させた液を230℃で100 Torrに圧力コントロールされた第2の攪拌槽型リアクターに供給した。滞留時間3時間で第2の攪拌槽型リアクターから連続的に抜き出された液は、240℃で10 Torrに圧力コントロールされた第3の攪拌槽型リアクターに供給され、さらに、滞留時間3時間で第3の攪拌槽型リアクターから連続的に抜き出された液は、270℃で0.1 Torrに圧力コントロールされた遠心薄膜蒸発型リアクターに連続的に供給された。遠心薄膜蒸発型リアクターから芳香族ポリカーボネートが出始めて8時間後、ポリマーの数平均分子量は8900であった。射出成形して1号ダンベルを作製したところ、b*値は3.6であり、着色は認められなかった。

【0046】実施例5

実施例4と同様の連続重合装置を窒素で置換した後、十分に脱気した重量比1/1のビスフェノールAとジフェニルカーボネートを第1の攪拌槽型リアクターに仕込み、180℃で5時間反応させた液を230℃で100 Torrに圧力コントロールされた第2の攪拌槽型リアクターに供給した、滞留時間約3時間で第2の攪拌槽型リアクターから連続的に抜き出された液は、230℃で10 Torrに圧力コントロールされた第3の攪拌槽型リアクターに供給され、さらに、滞留時間3時間で第3の攪拌槽型リアクターから連続的に抜き出された液は、230℃で10 Torrに圧力コントロールされた遠心薄膜蒸

15

発型リアクターに連続的に供給された。遠心薄膜型リアクターから抜き出された液中のフェノール濃度は0.2重量%であった。この洗浄操作を10時間続けた後、第3の攪拌槽型リアクターの条件を240℃、10 Torr、遠心薄膜型リアクターの条件を270℃、0.1 Torrに変更した。条件を変更してから5時間後、遠心薄膜型リアクターから抜き出された芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は8800であった。射出成形して1号ダンベルを作製したところ、b*値は3.7であり、着色は認められなかった。

【0047】実施例6

リアクターの材質をSUS304Lとする他は、実施例1と全く同様にして芳香族ポリカーボネートを得た。得られた芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は10200であった。射出成形して1号ダンベルを作製したところ、b*値は3.7であり、着色は認められなかった。

【0048】実施例7

16

フェノールのかわりにo-クレゾールを用いる他は、実施例1と全く同様にして芳香族ポリカーボネートを得た。得られた芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は10000であった。射出成形して1号ダンベルを作製したところ、b*値は3.7であり、着色は認められなかった。

【0049】実施例8

ビスフェノールAのかわりに1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン4kgを用いる他は、実施例1と全く同様にして芳香族ポリカーボネートを得た。得られた芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は9800であった。射出成形して1号ダンベルを作製したところ、b*値は3.8であり、着色は認められなかった。

【0050】

【発明の効果】本発明により、着色のない高品質の芳香族ポリカーボネートを、ステンレス鋼製のリアクターで製造することができる。